

**КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Cr(III)/Cr(II) В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub> С ДОБАВКАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Ю.В. Стулов\*, Д.А. Макаров, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского Научного Центра РАН, Апатиты, Россия

\*e-mail: stulov@chemy.kolasc.net.ru

В наших предыдущих работах [1–5] было изучено влияние первой и второй координационных сфер комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) редокс пары Cr(III)/Cr(II) в галогенидах щелочных металлов. В работах [6–9] установлено влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс пар Nb(V)/Nb(IV) и Ti(IV)/Ti(III) на фоне расплавов галогенидов щелочных металлов.

Ионный потенциал катионов щелочноземельных металлов значительно выше, чем катионов щелочных металлов, и поэтому можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, возможно, вплоть до полной их замены, что неизбежно приведет к изменению стандартных констант скорости переноса заряда [6–9].

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) при различных концентрациях катионов щелочноземельных металлов в расплаве NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>.

Электрохимические исследования проводили в температурном интервале 973–1073К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4). Скорость развертки потенциала ( $\nu$ ) варьировали от 0.2 до 2.8 В·с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки X18H10T. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм), относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Использование квази-электрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с расплавом [1, 2].

Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по методу Николсона, справедливого для квазиобратимых процессов [10].

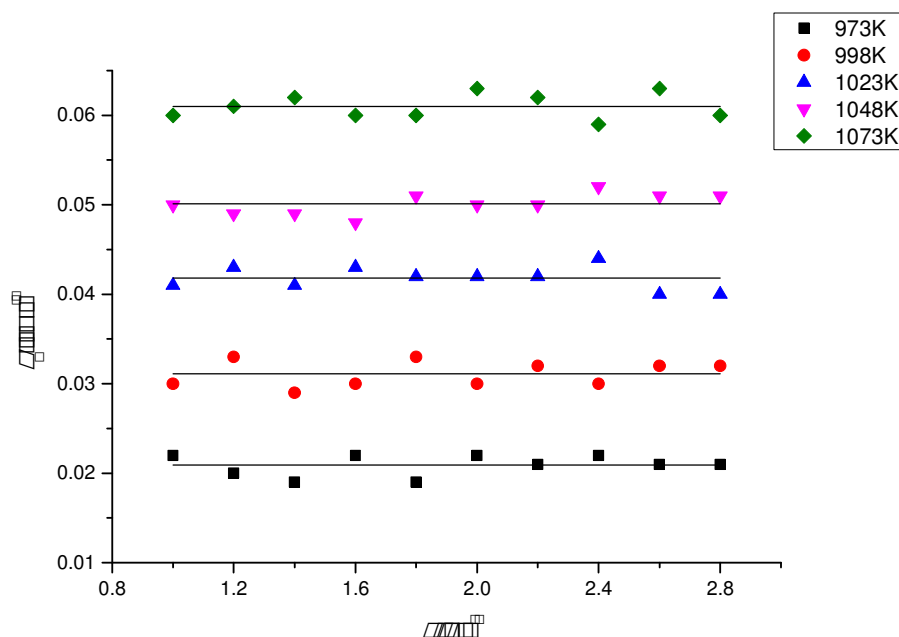
Электровосстановление комплексов хрома (III) в хлоридных расплавах протекает в две стадии [1–5]:



Поскольку методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда справедлива только для квазиобратимых процессов, необходимо определить область скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома является квазиобратимым. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что до скорости поляризации  $1.0 \text{ В с}^{-1}$  процесс перезаряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) является обратимым т.е. контролируется диффузией, а в диапазоне скорости изменения потенциала  $1.0 - 2.8 \text{ В с}^{-1}$  становится квазиобратимым [1].

Зависимости  $k_s$  от скорости поляризации рабочего электрода при различных температурах представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации в области квазиобратимого перезаряда комплексов хрома и возрастают с увеличением температуры. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg k_s = (2.660 \pm 0.216) - (4136 \pm 216)/T \quad (3)$$

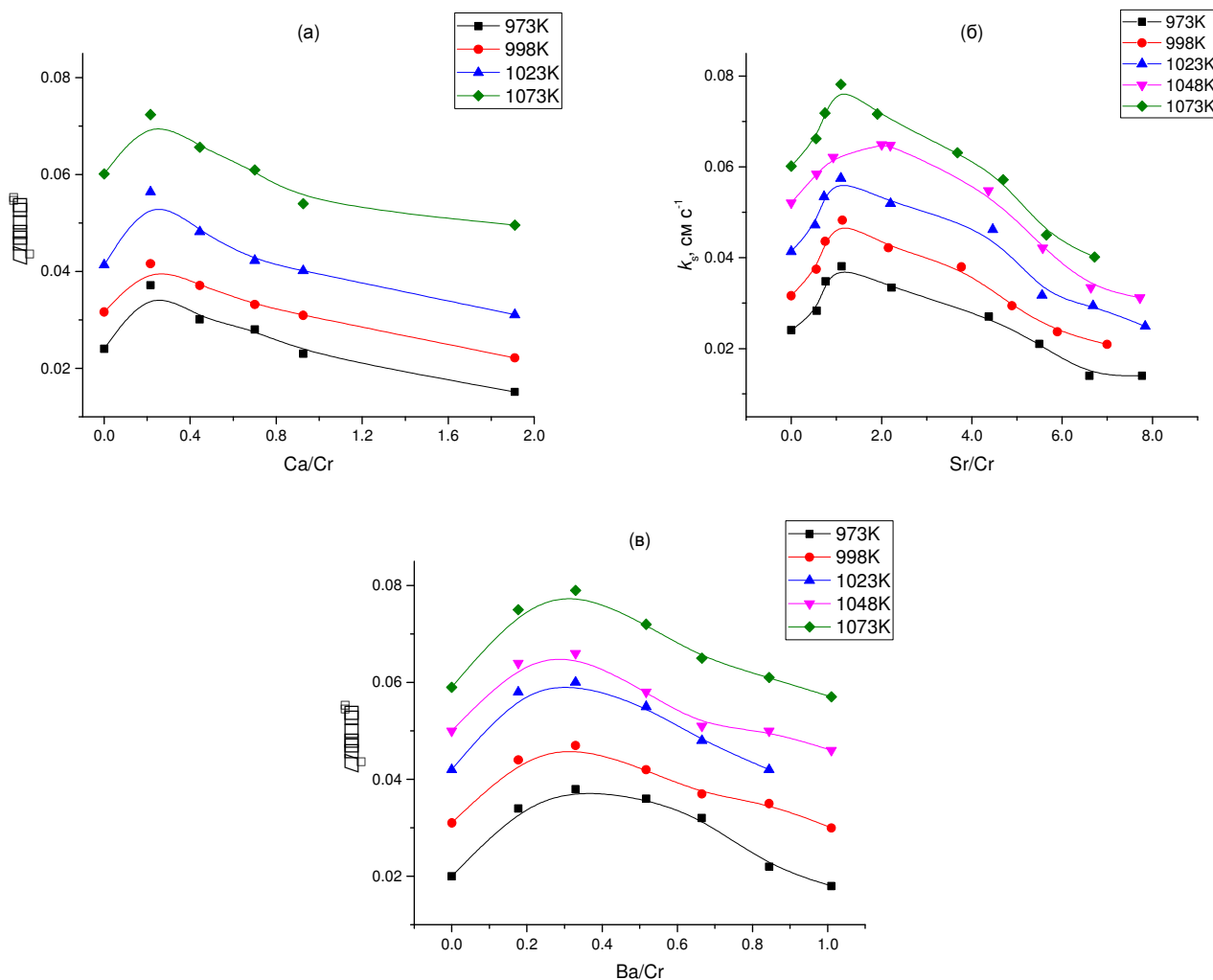


**Рисунок 1.** Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) от скорости развертки потенциала при различных температурах. Расплав NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>, концентрация CrCl<sub>3</sub> – 0.089 ммоль см<sup>3</sup>.

Такое изменение  $k_s$  с температурой связано с тем, что при ее увеличении возрастает энергия комплексных частиц, и тем самым, возрастает количество частиц с энергией достаточной для преодоления потенциального барьера при переносе заряда.

На рисунке 2 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от мольного отношения Me/Cr (Me – Ca, Sr, Ba) в расплаве. Во

всех случаях происходит возрастание значений констант по мере увеличения мольного отношения катион щелочноземельного металла/хром». Однако, при определенном отношении в расплаве Me к Cr значения  $k_s$  достигают максимума ( $k_s^{Max}$ ), и при дальнейшем возрастании концентрации катионов  $Me^{2+}$  в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются. По-видимому, это связано с увеличением вязкости расплава по мере возрастания концентрации  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$  или  $BaCl_2$ .



**Рисунок 2.** Зависимости  $k_s$  от мольного соотношения (а) – Ca/Cr; (б) – Sr/Cr; (в) – Ba/Cr. Расплав – NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-MeCl<sub>2</sub>, где Me – Ca; Sr, Ba; скорость поляризации – 2.0 В с<sup>-1</sup>.

Температурные зависимости для  $k_s^{Max}$  при введении в расплав различных хлоридов щелочноземельных металлов могут быть описаны с помощью следующих эмпирических уравнений:

$$\lg k_s^{Max}(Ca) = (1.958 \pm 0.393) - (2978 \pm 400)/T \quad (4)$$

$$\lg k_s^{Max}(Sr) = (1.826 \pm 0.158) - (3146 \pm 165)/T \quad (5)$$

$$\lg k_s^{Max}(Ba) = (1.714 \pm 0.219) - (3362 \pm 215)/T \quad (6)$$

В расплаве NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub> энергия активации переноса электрона составляет (79.6±4.1) кДж моль<sup>-1</sup>, а по мере возрастания концентрации катионов

щелочноземельного металла, энергия активации уменьшается и составляет  $(57.0 \pm 7.7)$ ,  $(60.3 \pm 3.2)$  и  $(64.4 \pm 4.1)$  кДж моль<sup>-1</sup> для расплавов NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>, NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>, NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>, соответственно.

Замена катионов натрия и калия на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, вследствие их большого ионного потенциала, по-видимому, приводит к увеличению длины связей Cr-Cl в комплексах хрома. И согласно теории элементарного акта переноса заряда [11] большие по размеру и менее прочные комплексы требуют меньшей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона и, следовательно, электродная реакция протекает с более высокой скоростью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-02290-а).

### Список литературы

1. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. // Расплавы. 2011. № 4. С. 32-40.
2. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. // ECS Transactions. 2010. V. 33. P. 329-335.
3. Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. // ECS Transactions. 2012. V. 50. P. 135-152.
4. Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V.8. P. 7327-7344.
5. Стулов Ю.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2014. Т.50. с. 907-916.
6. Стулов Ю. В., Попова А. В., Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов III Междунар. Конф. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2014, с. 170-171.
7. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. с. 277-278.
8. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. // ECS Transactions. 2016. V. 75. P. 363-371.
9. Попова А. В., Кузнецов С. А. // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов III Междунар. Конф. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016. с. 171-173.
10. Nicholson R. S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. № 11. P. 1351-1355.
11. Кристаллик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.